

(TRANSRATION)

OUR Ref.: OP1427-PC-US

Prior Art Reference:

Japanese Patent Laid-Open Publication No. Sho 47-10614
Publication Date: May 27, 1972
Title of the Invention: METHOD OF PRODUCING ACRYLIC ACID
Claimed Priority Date: November 18, 1970, German Patent
Application No. P 20 56 614.7
Patent Application No. Sho 46-92013
Filing Date: November 18, 1971
Inventors: Richard Kravitz
Kirchheim, Germany, et al. (five others)
Applicant: Burdishe Anilin und Soda Fabrik Aktiengesellschaft
Ludwigshafen, Germany

Partial Translation

Claim (only one claim) - (amended by a voluntary amendment dated
July 11, 1977)

A method of producing acrylic acid characterized in that the activity of catalyst is changed at two stages, wherein the activity is increased continuously or step-wise in a direction of a reaction tube up to 100% from an inlet to an outlet of the reaction tube, a reaction waste gas obtained at an outlet of a second reaction stage from which most of a condensable gas has been removed, is re-supplied to a first stage instead of a part or the whole of steam which is used as an inert dilution gas; wherein a mixed gas containing oxygen in the element form

and inert diluent gas containing steam is used, propylene is oxidized in the first stage where propylene is essentially oxidized to acrolein in a reaction tube having a catalyst mounted therein, and in the second stage where the acrolein is further oxidized to acrylic acid; and wherein the initial concentration of propylene exceeds 2 mole % to the starting mixed gas, and the spatial load in both stages is made to be greater than 60ℓ propylene per hour per 1ℓ catalyst in each stage.

Note: The above spelling of the names of the applicant and the inventor may not be correct, since it is a pure transliteration of Japanese phonetic symbols as appeared in the laid-open publication.



②特願昭46-92013 ⑪特開昭47-10614

④公開昭47.(1972) 5.27

審査請求 無 (全 8 頁)

優先権主張
ドイツ国1972年 11月 18日

特 許 願 ()

昭和46年11月18日

特許庁長官 井 土 武 久 殿

⑩日本国特許庁

⑬ 公開特許公報

1. 発明の名称

アクリル酸の製法

2. 発明者

住所 ドイツ国6719キルヒハイム・ウンテレル
・ワルトウエーク8

氏名 リヒアルト・クラベッツ (外5名)

3. 特許出願人

住所 ドイツ国6700ルー・ドウィツヒスハーフェン

・カール・ボツシユーストラーセ38

氏名 (908) パーデイツシエ・アエリン・ウント・ソーダ

・フアブリク・アクチエンゲゼルンシャフト

代表者 クルト・フォン・ギユンネル

同 ヨアヒム・ヘーゼ

国籍 ドイツ国

4. 代理人

住所 東京都港区芝西久保桜川町24番地 双葉ビル

氏名 赤堀士 (8404) 小林 正 雄

〒105 電話 (691) 0914 番

方式 出願



5. 添付書類の目録

- (1) 明 細 書
- (2) 明 細 書 本
- (3) 願 書 本
- (4) 要 任 状 及 び 訳 文
- (5) 優先権証明書及び訳文

各1通 46 092213

明 細 書

1. 発明の名称

アクリル酸の製法

2. 特許請求の範囲

二段階において触媒の活性を変化させて、活性を反応管の入口から反応管の方向に絶えず又は階段的に100%まで増大させ、そして第2反応段階の出口において得られる凝縮可能なガスを大部分除去した反応廃ガスを、不活性希釈ガスとしての水蒸気の一部を又は全部の代わりに第1段階に再供給することを特徴とする、元素状酸素及び水蒸気含有不活性希釈ガスを含有する混合ガスを用い、触媒を装入した反応管中でプロピレンを本質的にアクロレインに酸化する第1段階及びアクロレインをさらに酸化してアクリル酸とする第2段階において、プロピレンを酸化し、この際プロピレンの初期濃度が出発混合ガスに対し2モル%を超え、そして両段階における空間負荷を各段階ごとに触媒1gにつき毎時プロピレン60gより大きくすることによる、アクリル酸の製法。

庁内整理番号

6529 43

⑫日本分類

16 B631.11

3. 発明の詳細な説明

本発明は、酸化触媒を用いてプロピレンを、中間段階としてのアクロレインを経て二段階で酸化することによる、アクリル酸の製法に関する。

プロピレンを気相において酸素含有ガス及び水蒸気の存在下に、高められた温度において固体触媒上で酸化してアクリル酸とすることは公知である。この際プロピレンは第1段階において主としてアクロレインに酸化され、そして生成した混合ガスはアクロレインを分離することなく、第2段階における第2の触媒上でアクリル酸に酸化される。

この際第1段階のためには、周期律表第Ⅱa～Ⅱb族、第Ⅲ族ならびに第Ⅳb～Ⅴb族の元素を含有する触媒系が提案された。これらの触媒系の中でテルルを含有する触媒(2酸化テルルもしくはテルル酸を含有する触媒又はこの種の触媒であつてビスマス又はアンチモン、場合により、銅を含有するもの)が、この反応に普通に用いられる硝石浴反応器の比較的低い浴温度

において、アクロレイン生成の特に高い選択性により優れている。この際モリブデン、タングステン及びテルルの酸化物又はコバルト、モリブデン及びテルルの酸化物を含有する触媒が考慮される。提案された他の触媒はたとえば鉄、錫、アンチモン及びバナジウム、あるいはニッケル、コバルト、鉄、ビスマス、鎢及びモリブデンを酸素のほかにも含有し、場合により酸化サマリウム及び酸化タンタルが添加されている。プロピレンをアクロレインに酸化するための前記触媒系の製造及び使用についてはたとえばドイツ特許出願 P 15 42 030.1 及び P 16 43 737.9 号明細書に記載されている。

オ2段階のためには同様に前記の群から選ばれる酸化触媒が好ましいが、アクロレインをさらに酸化してできるだけ完全にアクリル酸に変えるため、一般に周期律表のⅤa族及びⅥa族の元素を用いず、特にセレン又はテルルは全く用いないか又はきわめて少量しか用いてはならないという制限を有する。公知の触媒はたとえばコバルト及びモリブデン又はモリブデン、

- 3 -

ために必要な局部的に生成する反応熱の迅速な除去は、きわめて不経済な対策によりこの問題に立ち向う場合にのみ可能となる。たとえば狭い管断面を選ぶか又は低い温度、従つて低い触媒負荷及び管負荷(ガスの線速度)において操作し、さらに酸化すべきガスを多量(40容量%まで)の水蒸気を用いて希釈することにより、触媒上の爆発的燃焼又は少なくとも望ましくない副生物を生ずる過度の酸化から保護しなければならない。用いられたプロピレンに対し理論値の50%以上となる、比較的良好なアクリル酸の絶対収率を得ることができる。しかしこの収率に達するためには、低い空間負荷(高い滞留時間)で操作することを要し、かつ生成したアクリル酸はきわめて希薄な水溶液として得られるにすぎないので、不経済な高いエネルギー費及び投資額を必要とする。

技術的な傾向は、これまで努力して得られた1回の導通において高い絶対収率を可能にする指針により、方法が全体として経済的となるように空時収量を高める方向に進んだ。本発明の

- 5 -

タングステン及びバナジウム、又は錫、アンチモン及びモリブデンを酸素のほかにも含有する。

有利には酸素のほかにもモリブデン、タングステンならびに鉄及び(又は)ニッケル及び(又は)マンガン及び(又は)銅及び場合によりバナジウムを含有する触媒が用いられる。この触媒の製造及びアクロレインをアクリル酸に酸化するための使用についてはドイツ特許出願 P 16 18 1332 及び P 19 08 965.7 号明細書に記載されている。

前記文献の教えるところはすべて、最後に使用プロピレンに対する絶対収率ができるだけ高いアクリル酸に到達することを目ざしている。しかしこの方法を行なうために同様に重要な他の問題は、十分な程度に考慮されてはいない。

最も重要な問題は空時収量及び得られる凝縮物中のアクリル酸の濃度である。工業的装置においては実験に際して高い空時収量及び高い濃度を得るために著しい困難を生じた。気相酸化によるアクリル酸合成の工業的1段法又は多段法によれば、1回の導通における高い変化率の

- 4 -

目的は、前記のような過度の酸化を最低限度まで減少させ、かつ爆発的燃焼過程を確実に防止することのできる安全な酸化法を開発することであつた。

本発明者らは、二段階において触媒の活性を変化させて、活性を反応管の入口から出口まで絶えず又は階段的に100%まで増大させ、そしてオ2反応段階の出口において得られる凝縮可能なガスを大部分除去した反応後ガスを、不活性希釈ガスとしての水蒸気の一部又は全部の代わりにオ1反応段階に再供給することを特徴とする、元素状酸素及び水蒸気含有不活性希釈ガスを含有する混合ガスを用い、触媒を装入した反応管中でプロピレンを本質的にアクロレインに酸化するオ1段階及びアクロレインをさらに酸化してアクリル酸とするオ2段階においてプロピレンを酸化し、この際プロピレンの初期濃度が出発混合ガスに対し2モル%を超え、そして両段階における空間負荷を各段階ごとに触媒1gにつき毎時プロピレン60gより大きくすることによるアクリル酸の製法により、前

- 6 -

記目的が達成されることを見出した。

この方法によれば、生成するアクリル酸があまりに多量の水で希釈されて得られることを防止することができ、従つて純アクリル酸を得るための仕上処理にはきわめてわずかな時間及びエネルギーの消費を必要とするにすぎない。もちろんこの種の方法に対しては、技術上の先入見に従う限り、活性触媒物質の希釈により絶対収率が著しく低下すると考えられた。しかし予想外にもそうはならない。本発明方法によればこの種の系の本質的に高い空間負荷が可能となり、すなわち導通量を危険なく著しく高めることができ、この際本発明方法においては従来と同じく用いられたプロピレンに対し約50%の絶対収率が得られる。

触媒を希釈することのさらに他の利点は、合成用蒸気を公知のように水蒸気に比して著しく小さい熱容量を有する返送反応ガスに置き換えることにより、過度の酸化及び局部的過熱の危険を防止しうることである。これにより本発明方法の経済性は従来法に比して著しく改善され

- 7 -

の半分以上の長さからのちに、触媒活性はすでに100%に達することが好ましい。希釈すべき部分における希釈の増加の程度はガスの線速度に依存する。ガスの線速度が高いほど、調節不可能な局部的温度上昇の発生を避けるため、反応管のはじめの部分において活性を著しく低下させなければならない。本発明によれば空の反応管につき60cm/秒を超えるガスの線速度において、希釈すべき層中の活性もしくは活性物質の割合が0から100%まで上昇することが好ましい。好ましくは活性物質の25~75%の希釈からはじめ、活性物質の割合を100%まで増大させる。希釈剤としては本反応において不活性であることを必要とし、少なくとも600℃、好ましくは700℃の温度まで耐熱安定性であり、できるだけ非多孔質の材料であつて、さらに反応条件下に触媒成分と化合物を形成しないものを用いられる。好適なものたとえば高温度で処理されたアルミニウム、ジルコニウム、チタン、マグネシウム又は珪素の酸化物、そのほか高温度で溶融する珪酸塩及びア

ル。なぜならばこの才2の手段によりアクリル酸は凝縮物中に50重量%の濃度で得られるからである。

本発明方法は具体的には次のように行なわれる。まず出発混合物に対し2モル%を超えるプロピレン濃度を選び、そして毎時プロピレン60gを超える空間負荷において、特殊な触媒系とは無関係に80~85モル%を超えるプロピレンもしくはアクロレインの変化率のために必要な浴温を選ぶ。

この混合ガスを反応させるため、活性触媒物質を不活性材料を用いて希釈し、触媒の活性が低下するようにする。この際希釈は、活性が反応管の入口から出口まで絶えず又は階段的に100%まで増加するように行なう。しかし反応管の末端より前ですでに100%に達するようにすることが好ましい。この際好ましくは触媒物質の全量に対し5~50重量%の触媒物質が本発明の手段により希釈される。この場合特に工業上興味あるものは活性触媒物質の10~30重量%の希釈である。言い換えれば、反応管

- 8 -

ルモンシケート、電極炭鉛、セメント物質、高温度で溶融する焼結材料、好ましくはステアタイト、α-アルミナ又は炭化珪素である。

希釈は好ましくは触媒成形物と、同一又はほとんど同一寸法の不活性材料からの成形物との混合によるか、又は微粉末とした触媒材料及び不活性材料を混合し続いて成形することにより行なわれる。

才2反応段階の終りにて得られる、冷却によりアクリル酸、水蒸気及び他の凝縮可能な生成物を除去された反応ガスは、才1反応段階に入る大部分がプロピレン、空気及び場合により水蒸気から成る出発混合ガスに添加混合され、混合の手段もしくは量は返送される戻ガス中の未反応のプロピレン及び酸素を考慮して、才1触媒層への入口の前のプロピレン濃度が全混合ガスに対し2モル%以上、好ましくは4~8モル%となり、そしてプロピレン：酸素：水のモル比が1：1.5~4：0~3、好ましくは1：2~3：0~2となるように定められる。

本発明方法において有利には、才1段階にお

- 9 -

- 10 -

いてモリブデン、タングステン及びテルルを酸素のほかに含有し、モリブデン：タングステンの原子比が0.03～40：1、好ましくは0.2～25：1であり、そしてテルル含量が0.2～2重量%、好ましくは0.5～1.8重量%である触媒が用いられ、才2段階においてはモリブデン、タングステン及び鉄及び（又は）ニッケル及び（又は）マンガン及び（又は）銅を酸素のほかに含有し、かつ場合によりバナジンを含有し、モリブデン：タングステン：鉄〔ニッケル、マンガン及び（又は）銅〕の原子比が1～20：0.01～10：1、好ましくは2～10：0.1～2：1、そしてモリブデン：バナジンの比が6：6～0.2、好ましくは6：0.5～4である触媒が用いられる。本方法の才1及び才2段階のためさらに好適なものは、プロピレンのアクロレインへの酸化もしくはアクロレインのアクリル酸への酸化のための他の普通の触媒、たとえばドイツ特許才1924496号及び才200425号各公開公報、ベルギー特許才689720号、才746202号及び同才73825

号明細書、公開されたオランダ特許出願才70.11603号及び特公昭45-22525号公報に記載のものである。

本発明方法によれば各段階ごとに毎時触媒1g当りプロピレン60g以上、好ましくは100g以上（gはいずれも標準状態）の高い管負荷及び空の反応管につき60cm/秒以上、好ましくは100cm/秒以上のガスの線速度において、80%以上特に85%以上の変化率ならびに用いられたプロピレンに対し45～50モル%のアクリル酸収率に相当する浴温度が可能となる。

- 11 -

実施例1～9

下記実施例は、本発明方法により最初は著しく希釈された形で用いられ、次いで絶えず又は段階的に増加する濃度で用いられる触媒上に反応ガスを通す場合に、空時収量が希釈されない触媒を用いる場合よりも約2～3倍だけ高いことを示す。この方法における煙道ガスもしくはその一部分の再供給（実施例9）及びこれに結びつく水蒸気の置換はもはや空時収量を高めることはないが、これに反して得られる水溶液中のアクリル酸濃度を2倍に高める。

実験は詳細には次のように行なわれた。プロピレン（98%）、空気、水蒸気及び場合により1酸化炭素1.8容積%を含有する酸素からの混合物を、2個の直列に連結された長さ4m及び直径25mmの管から成る2段式装置に通す。管は電氣的に加熱しうる、攪拌される塩浴中にある。管に入るガスはそれぞれの場合に熱交換器を経てほとんど塩浴の温度に予熱もしくは冷却される。才2段階の200～300℃の熱い反応ガスは2段式急冷系中で、得られる凝縮物

を用いて冷却される。才1段階にはモリブデン-タングステン-テルル触媒、才2段階にはモリブデン-タングステン-バナジン-鉄触媒が3×3mmの錠剤の形で装入されている。この装入物は入口層において直径3mmのステアタイト球を用いて希釈されている。

触媒量、希釈比、ガス量及び才1段階に入るプロピレン（98%）の量に対して得られる変化率、アクリル酸収率、才2段階後の残留アクロレイン収率、空時収量ならびに得られるアクリル酸の凝縮物中の濃度を、才1表に詳細に示す。

- 12 -

表 1

実施例	各管の触媒量 (ml)		ガス量 (l/時)				浴温 (°C)		C ₃ H ₆ 変化率 (モル%)	収率 (モル%)		空時収量 管当り1日 (g/管日)	凝縮物中のア クリル酸濃度 (重量%)
	管 1	管 2	C ₃ H ₆	空気	H ₂ O	N ₂ /CO	管 1	管 2		アクリル酸	アクロレ イン残		
1	600(活性物質 100容量%)	800(活性物質 100容量%)	86	420	196	—	340	250	92	45	4	1.1	18~20
2	1000("100容量%)	500("100容量%)	60	720	336	—	340	250	88	30/40	3	1.2/1.8	
3	400("25 ") 900("100 ")	500("100 ")	60	720	336	—	325	260	94	55	1.6	2.2	
4	400("25 ") 900("100 ")	400("25 ") 400("100 ")	60	720	336	—	330	270	95	58	1.1	2.3	
5	400("25 ") 1100("100 ")	400("25 ") 500("100 ")	90	1080	504	—	325	271	92	56	1.1	3.4	
6	200("25 ") 150("33 ") 100("50 ") 1050("100 ")	400("25 ") 700("100 ")	120	1440	660	—	342	255	94	60	1.5	5.6	24.5
7	"	"	120	1440	390	—	330	256	89	53	1.3	4.4	30
8	120("25 ") 210("33 ") 140("50 ") 1030("100 ")	120("25 ") 210("33 ") 140("50 ") 630("100 ")	120	1440	820	—	340	272	95	53	1.4	4.4	20.3
9	"	"	120	1440	147	824	335	272	92	53	1.5	4.4	43.6

-15-

実施例 10 ~ 17

公知の処方により製造された触媒の使用下に、毎時合計でプロピレン100容量部、酸素252容量部、水蒸気50容量部及び不活性ガス(少量の1酸化炭素のほか本質的に酸素)1728容量部から成る、新しいプロピレン、新しい空気及び循環ガスからの混合物を、直列に配置された2個の反応管中で、表2に示す温度において2段階に酸化する。触媒の組成は表2に示す。表1段の触媒は混合ガスの流れの方法に活性の0.091容量部、50%活性の0.12容量部及び100%活性の0.91容量部から構成され、表2段の触媒は50%活性の0.091容量部及び100%活性の0.78容量部から構成される。触媒の活性は不活性物質(直径3mmのスチアタイト球)を用いて希釈することにより所望の値に減少させる。触媒自体は3×3mmの錠剤として用いられる。循環ガスは表2段階の噴ガスから凝縮可能な反応生成物を實際上完全に洗浄除去したものである。

凝縮物中のアクリル酸の割合、アクリル酸収率、プロピレンの変化率及びアクリル酸の空時収量を表2表に示す。

表 2

実施例	触	媒	溶温 (°C)		炭化物中の アクリル酸 (重量%)	C ₃ H ₆ 変化率 (モル%)	アクリル酸 収 率 (モル%)	空時収量 等当り1日 (アクリル酸重量部)
	オ 1 段	オ 2 段	1 段	2 段				
10	50重量%のSiO ₂ 上 Mo ₁₀ Ni ₂₅ Cr ₁ Fe _{0.5} Bi _{0.5} Sn _{0.5} (DOS 2000425、実施例1)	Mo ₈ W ₁ V ₁ Fe _{1.5} (ベルギー特許 オ746202号)	362	260	52	91	52	4.0
11	"	Alベレント上 Mo ₁₂ V _{2.5} Sn ₁ (DOS 2038763 実施例1)	390	420	39	76	39	3.0
12	50重量%のSiO ₂ 上 Mo ₁₀ Ni ₁₅ Cr ₁ Fe _{0.5} Bi _{0.5} Sn _{0.5} (DOS 2000420、実施例6)	Mo ₈ W ₁ V ₁ Fe _{1.5} (ベルギー特許 オ746202号)	360	260	51	94	53	4.1
13	33%の硫酸アルミニウム上 Mo ₁₀ Ni ₁₀ Co _{0.5} Fe ₁ P ₁ Bi ₁ +1%Sm ₂ O ₃ (ベルギー特許オ738250号、実施例1)	Mo ₈ W ₁ V ₁ Fe _{1.5} (ベルギー特許 オ746202号)	390	260	50	79	50	3.9
14	50%のSiO ₂ 上 Mo ₁₂ Ni ₁ Co ₂ Fe ₂ Bi ₁ P ₂ K _{0.5} (DOS2020791、実施例1)	Mo ₈ W ₁ V ₁ Fe _{1.5} (ベルギー特許 オ746202号)	390	260	52	62	44	3.4
15	Mo ₇ Ni _{0.7} Cr ₂ Te _{0.5}	Mo ₈ W ₁ V ₁ Fe _{1.5} (ベルギー特許 オ746202号)	400	270	47	79	38	2.9
— 18 —								
16	Mo ₈ W ₈ Te _{0.5} (英国特許オ1243794号)	Mo ₈ W ₁ V _{1.5} Fe _{1.5} (ベルギー特許 オ746202号)	365	250	53	94	54	4.2
17	"	Alベレント上 Mo ₁₂ V _{2.5} Sn ₁ (DOS 2038763 実施例1)	365	410	51	90	52	4.0

— 18 —

実施例 11 に対する比較実験

実施例 10～17 と同じ装置で操作し、ただし 1 段にはドイツ特許オ 2 0 0 0 4 2 5 号公開公報実施例 1 に記載の 1 0 0 重量部活性触媒 1・1 2 容量部を用い、2 段階にはドイツ特許オ 2 0 3 8 7 6 3 号公開公報実施例 1 に記載の 1 0 0 重量部活性触媒 0.9 1 容量部を用いた。2 箇の直列に配置された反応管に、毎時プロピレン 1 0 0 容量部、空気 1 2 0 0 容量部及び水蒸気 7 8 0 容量部からの混合物を通す。管 1 のための浴温は 3 6 2℃、管 2 のための浴温は 4 1 0℃である。9 2 モル％のプロピレン変化率、管当たり 1 日にアクリル酸 1・9 重量部の望時収量及び用いられたプロピレンに対し 2 5 モル％のアクリル酸収率が得られる。アクリル酸は凝縮物中に 1 4 重量％の濃度で得られるにすぎない。

出願人 パーデイツエ・アニリン・ウント・ソーダ
・フアブリク・アクテングゼルスシャフト
代理人 井堀士 小 林 正 雄

- 20 -

6. 前記以外の発明者

住所 ドイツ国 6 7 0 0 ルードウィツヒスハーフェン
・アン・デル・フロシユラツヘ 3
氏名 カール・ハインツ・ウイレルジン
住所 ドイツ国 6 7 0 3 リムブルゲルホーフ・クロプス
ブルクシュトラッセ 2 3
氏名 ハインツ・エンゲルバツハ
住所 ドイツ国 6 8 0 0 マンハイム ~~アム・アウブツケル 2 4~~
・アルトハイメル・シュトラッセ 4
氏名 ヘルマン・ウイスツ・バ
住所 ドイツ国 6 7 0 0 ルードウィツヒスハーフェン
・ボルジツヒシュトラッセ 7
氏名 ウルリッヒ・レーベルト
住所 ドイツ国 6 8 0 0 マンハイム・アム
・アウブツケル 2 4
氏名 ワルテル・フレイ

本出願については下記特許出願による優先権を主張します。

出 願 国 ドイツ国
出 願 日 西暦 1970 年 11 月 18 日
出 願 番 号 P 20 56 6147

手 続 補 正 書 (自 発)

昭和 47 年 2 月 18 日

特許庁 長 官 井 土 武 久 殿

1. 事件の表示
特願昭 46-92013 号

2. 発明の名称
ヤン セイウ
アクリル酸の製法

3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人

住 所
氏 名 (908) パーデイツエ・アニリン・ウント・ソーダ
(名 義) ・フアブリク・アクテングゼルスシャフト

4. 代 理 人
住 所 東京都港区芝西久保桜川町 24 番地 双葉ビル
氏 名 井堀士 (6404) 小 林 正 雄
電 話 (591) 0 9 1 4 番

5. 補正命令の日付
昭和 年 月 日

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象 明細書の特許請求の範囲及び発明の

8. 補正の内容 詳細な説明の項

別紙訂正書のとおり

訂 正 書 (特願昭 46-92013 号)

明細書中下記の訂正を行なう。

- オ 2 頁 8 行の『酸化して』の前に『2 段階で』を加入する。
- オ 3 頁 1 1～1 2 行の『ドイツ特許…… 16 4 3 757.9 号』を下記のとおり改める。
『ベルギー特許オ 7 0 5 4 9 8 号及び特願昭 4 4 - 1 9 3 6 号』
- オ 4 頁 8～9 行の『ドイツ特許…… 19 08 965.7 号』を下記のとおり改める。
『特願昭 4 3 - 2 2 9 3 5 号及び同 4 5 - 1 4 8 6 4 号』
- オ 1 4 頁 7 行の『ガス量』の後に『、浴温』を加入する。
- オ 1 8 頁のオ 2 表において、実施例 1, 2 の欄の『(DOS 2000420、実施例 6)』を下記のとおり改める。
『(DOS 2000425、実施例 6)』

6. 才1頁4～終行（特許請求の範囲の項の全文）
を次のとおり改める。

「2. 特許請求の範囲

二段階において触媒の活性を変化させて、活性を反応管の入口から出口まで反応管の方向に絶えず又は階段的に100%まで増大させ、そして才2反応段階の出口において得られる凝縮可能なガスを大部分除去した反応廃ガスを、不活性希釈ガスとしての水蒸気の一部又は全部の代わりに才1段階に再供給することを特徴とする、元素状炭素及び水蒸気含有不活性希釈ガスを含有する混合ガスを用い、触媒を装入した反応管中でプロピレンを本質的にアクロレインに酸化する才1段階及びアクロレインをさらに酸化してアクリル酸とする才2段階においてプロピレンを酸化し、この際プロピレンの初期濃度が出発混合ガスに対し2モル%を超え、そして両段階における空間負荷を各段階ごとに触媒1gにつき毎時プロピレン60gより大きくすることによる、アクリル酸の製法。」

— 2 —

出願人 バーデイツシエ・アエリン・ウント・ソーダ
・フアブリク・アクチエンゲゼルシャフト

代理人 弁理士 小林 正 雄
— 3 —

優先権証明書訳文

バーデイツシエ・アエリン・ウント・ソーダ・フアブリク
・アクチエンゲゼルシャフト(6700 ルードウィツヒスハーフ
エン所在)は下記の名称の発明について、

アクリル酸の製法

西暦 1970 年 11 月 18 日にドイツ国特許庁に特許
出願した。

ここに添付の書類はこの特許出願の出願時におけるものの
真正な謄本である。

西暦 1971 年 10 月 8 日

ドイツ国特許庁長官代理

署 名

出願番号 ト 20 56 6147

特許法第17条の2による補正の掲載
 昭和46年特許願第92013号(特開昭
 47-10614号 昭和47年4月27日
 発行公開特許公報47-107号掲載)につ
 いては特許法第17条の2による補正があったので
 下記の通り掲載する。

庁内整理番号	日本分類
6529 43	11-B13/11

手 続 補 正 書(自発)

昭和52年7月11日

特許庁長官 熊谷 善二 殿

1. 事件の表示
特願昭46-92013号
2. 発明の名称
アクリル酸の製法
3. 補正をする者
事件との関係 本人
住 所
氏 名 (908) パーデイツシエ・アニリン・ウント・ソーダ
(名 称) ・フアブリク・アクチエンゲゼルシャフト
4. 代 理 人
住 所 東京都港区芝西久保桜川町24番地 双葉ビル
氏 名 弁理士 (6404) 小 林 正 雄
〒105 電 話 (691) 0914番
5. 補正命令の日付
昭和 年 月 日
6. 補正により増加する発明の数
7. 補正の対象
明細書
8. 補正の内容
別紙訂正書のとおり

訂 正 書 (特願昭46-92013号)

1. 昭和47年2月18日付手続補正書の訂正書が
1頁9~12行(オ3項の全文)を削除し、明
細書オ3頁8~9行の『ドイツ特許 ----- 明細
書』を下記のとおり改める。
『特許オ666996号明細書及び特公昭48
-19296号公報』
2. 明細書オ3頁4~5行の『考慮される。』を『
用いられる。』に改める。
3. 明細書オ10頁終行の『有利には』を『好まし
くは』に改める。
4. 明細書オ16頁10行の『流れの方法』を『流
れの方法』に改める。
5. 明細書オ20頁4~5行の『1.12』を『1.1
2』に改める。
6. 明細書オ20頁13行の『1.9』を『1.9』
に改める。

出願人 パーデイツシエ・アニリン・ウント・ソーダ
 ・フアブリク・アクチエンゲゼルシャフト
 代理人 弁理士 小 林 正 雄

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.